

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-302306

(43)Date of publication of application : 31.10.2001

(51)Int.Cl.

C04B 24/26
// C04B103:40

(21)Application number : 2000-119688

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 20.04.2000

(72)Inventor : YAMASHITA AKIHIKO
TANAKA HIROMICHI
MAEDA ERIKO
HIRATA TAKESHI

(54) CEMENT DISPERSANT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cement dispersant which contains two polycarboxylic acid-based polymers as essential components and has properties effective in attaining excellent flowability retention properties and superior properties with respect to mixing of concrete or mortar, and also lesser hardening retardation properties.

SOLUTION: This cement dispersant contains two copolymers (A) and (B) as essential components, wherein: the copolymer (A) comprises, as essential constitutional units, a structural unit (I) derived from a short-chain polyalkylene glycol alkenyl ether-based monomer having an average number of mols of an oxyalkylene group added of 1-100, and another constitutional unit (III) derived from an unsaturated carboxylic acid-based monomer; and the copolymer (B) comprises, as essential constitutional units, a constitutional unit (II) derived from a long-chain polyalkylene glycol alkenyl ether-based monomer having an average number of mols of an oxyalkylene group added of 11-300, and the constitutional unit (III) derived from an unsaturated carboxylic acid-based monomer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2001-302306

[Claims]

[Claim 1] A cement dispersant comprising, as essential components, two copolymers of a copolymer (A) containing a constituent unit (I) derived from an alkenyl ether monomer (a) represented by the formula (1):

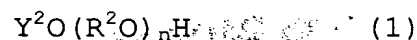
[Chemical 1]



(wherein Y^1 represents an alkenyl group containing 5 to 8 carbon atoms; R^1O represents one or two or more species of mixtures comprising an oxyalkylene group containing 2 to 18 carbon atoms, and when R^1O represents two or more species of mixtures, it may be in either addition mode of block or random; and m represents the average molar number of addition of the oxyalkylene group and is a number of 1 to 100) and a constituent unit (III) derived from an unsaturated carboxylic acid monomer (c) as essential constituent units, and

a copolymer (B) comprising a constituent unit (II) derived from an alkenyl ether monomer (b) represented by the formula (2):

[Chemical 2]



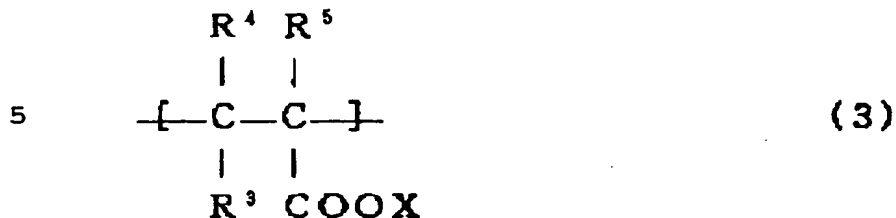
(wherein Y^2 represents an alkenyl group containing 5 to 8 carbon atoms; R^2O represents one or two or more species of mixtures comprising an oxyalkylene group containing 2 to 18 carbon atoms, and when R^2O represents two or more species of mixtures, it may be in either addition mode of block or random; and n represents the average molar number of addition of the oxyalkylene group and is a number of 11 to 300, wherein $n-m \geq 10$) and the constituent unit (III) derived from an unsaturated carboxylic acid monomer (c) as essential constituent units.

[Claim 2] The cement dispersant according to Claim 1,

wherein the constituent unit (III) derived from an unsaturated carboxylic acid monomer (c) is represented by the following formula (3).

Formula 3:

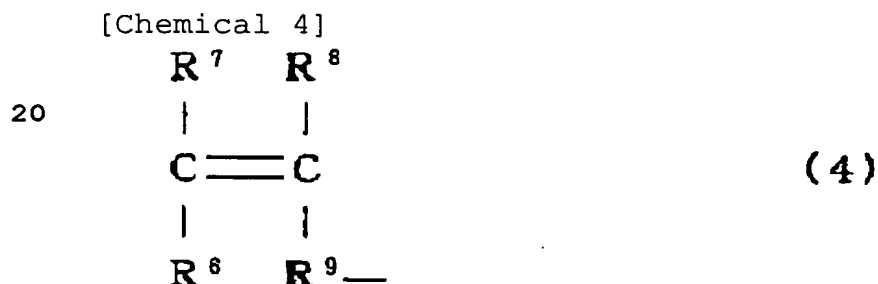
[Chemical 3]



10 (wherein R³, R⁴ and R⁵ each independently represents a hydrogen atom, a methyl group or a (CH₂)_pCOOX group; X represents a hydrogen atom, a monovalent metal atom, a divalent metal atom, an ammonium group or an organic amine group; and p represents an integer of 0 to 2; and when two COOX groups are present, an anhydride may be formed).

15 [Claim 3] The cement dispersant according to Claim 1 or 2, wherein Y¹ in the above formula (1) and Y² in the above formula (2) are represented by the following formula (4).

Formula (4):



25 (wherein R⁶, R⁷ and R⁸ each independently represents a hydrogen atom or a methyl group, and R⁶, R⁷ and R⁸ are not methyl groups at the same time; R⁹ is a coupling point with O(R¹O)_mH in the above formula (1), and is a coupling point with O(R³O)_nH in the above formula (2), and represents -CH₂-, -(CH₂)₂- or -C(CH₃)₂-;

30 and the total number of carbon atoms in R⁶, R⁷, R⁸ and R⁹ is 3)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-302306

(P 2 0 0 1 - 3 0 2 3 0 6 A)

(43) 公開日 平成13年10月31日 (2001. 10. 31)

(51) Int. Cl. ⁷ C04B 24/26	識別記号	F I C04B 24/26	テーマコード (参考) B E H
// C04B103:40		103:40	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全12頁)			

(21) 出願番号	特願2000-119688 (P 2000-119688)	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号
(22) 出願日	平成12年 4 月 20 日 (2000. 4. 20)	(72) 発明者	山下 明彦 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社 日本触媒内
		(72) 発明者	田中 宏道 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社 日本触媒内
		(72) 発明者	前田 枝里子 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社 日本触媒内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セメント分散剤

(57) 【要約】

【課題】 ポリカルボン酸系重合体にあつて、優れた流動保持性を達成でき、かつ優れたモルタル及びコンクリートの混練性を有し、さらに硬化遅延性の小さいセメント分散剤を提供する。

【解決手段】 セメント分散剤は、オキシアルキレン基の平均付加モル数が 1 ～ 1 0 0 の短鎖ポリアルキレングリコールアルケニルエーテル系単量体由来の構成単位 (I) と不飽和カルボン酸系単量体由来の構成単位 (I I) とを必須の構成単位として含む共重合体 (A)、オキシアルキレン基の平均付加モル数が 1 1 ～ 3 0 0 の長鎖ポリアルキレングリコールアルケニルエーテル系単量体由来の構成単位 (I I) と不飽和カルボン酸系単量体由来の構成単位 (I I I) とを必須の構成単位として含む共重合体 (B) の 2 種類の共重合体を必須成分とする。

【特許請求の範囲】

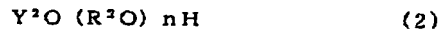
【請求項1】 一般式(1)

【化1】



(但し、式中、 Y^1 は炭素数5～8のアルケニル基を表わし、 R^1O は炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加していてもランダム状に付加していても良く、 m はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり1～100の数を表わす。)で表されるアルケニルエーテル系単量体(a)由来の構成単位(I)と、不飽和カルボン酸系単量体(c)由来の構成単位(III)とを必須の構成単位として含む共重合体(A)、及び、

【化2】



(但し、式中、 Y^2 は炭素数5～8のアルケニル基を表わし、 R^2O は炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加していてもランダム状に付加していても良く、 n はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり11～300の数を表わし、 $n-m \geq 10$ である。)で表されるアルケニルエーテル系単量体(b)由来の構成単位(II)と、不飽和カルボン酸系単量体(c)由来の構成単位(III)とを必須の構成単位として含む共重合体(B)の2種類の共重合体を必須成分とする、セメント分散剤。

【請求項2】 不飽和カルボン酸系単量体(c)由来の構成単位(III)が下記一般式(3)で表わされる請求項1に記載のセメント分散剤。

一般式(3)

【化3】

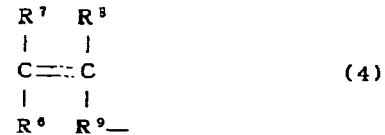


(但し、式中 R^3 、 R^4 、 R^5 はそれぞれ独立に水素原子、メチル基又は $(CH_2)_pCOOX$ 基を表わし、 X は水素原子、一価金属原子、二価金属原子、アンモニウム基又は有機アミン基を表わし、 p は0～2の整数を表わし、 $COOX$ 基が2個存在する場合は、無水物を形成していても良い。)

【請求項3】 前記一般式(1)における Y^1 及び前記一般式(2)における Y^2 が下記一般式(4)で表わされる請求項1又は2に記載のセメント分散剤。

一般式(4)

【化4】



(但し、式中 R^6 、 R^7 、 R^8 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表わし、且つ R^6 、 R^7 と R^8 とは同時にメチル基となることはなく、 R^9 は前記一般式(1)においては $O(R^1O)mH$ との結合点であり、前記一般式(2)においては $O(R^2O)nH$ との結合点であつて $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_i-$ 又は $-C(CH_3)_i-$ を表わし、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 中の合計炭素数は3である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はセメント分散剤に関する。さらに詳しくは、セメントペースト、モルタル、コンクリート等のセメント組成物の流動保持性に優れ、かつ優れたモルタルの混練性を有し、さらに硬化遅延性の小さいセメント分散剤に関する。

【0002】

【従来の技術】1981年にコンクリート構造物の早期劣化が社会問題化して以来、コンクリート中の単位水量を減らしてその施工性と耐久性を向上させることが強く求められてきた中で、セメント配合物の品質、性能に多大なる影響を与えるセメント分散剤に対する技術革新が盛んに行われている。

【0003】特にポリカルボン酸系セメント分散剤については、従来のナフタレン系などのセメント分散剤に比べて高い減水性能を発揮するため、多くの提案がある。例えば、特公昭58-38380号公報、特開平10-236858号公報等には、ポリアルキレングリコールアルケニルエーテル系単量体とマレイン酸系単量体及びこれらの単量体と共重合可能な単量体を特定の比率で用いて導かれた共重合体を主成分とするセメント分散剤が提案され、減水性能の改良が行われてきているが、これらのオキシアルキレン基を有するポリカルボン酸系分散剤においても、流動保持性が不足していて、経時によるセメント組成物の流動性の低下を十分に抑えきれない場合があるのが現状である。

【0004】一方、セメントペースト、モルタル、コンクリート等のセメント組成物は、土木、建築、コンクリート2次製品などの分野に使用するため、一度の使用量が非常に多く、製造時における混練時間が生産性に非常に大きな影響を与える。混練に要する時間が長くなると、一日の生産回数が少なくなるだけでなく、ミキサーにかかる負担も大きくなって1バッチあたりの練り量を少なくする必要があるために生産量が低下したり、ミキサーの磨耗が著しくなる等の不具合が生じる。

【0005】さらに、ポリカルボン酸系セメント分散剤

には、硬化遅延性が大きいという問題があり、特に、所定の流動性を得るために必要な分散剤の添加量が多くなる高強度領域においては、硬化遅延性が著しく大きくなり、コンクリート打設面の仕上げ工程や型枠の脱型が大幅に遅れ、コンクリート製品の生産性が低下したり、工期が長期化するという問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】以上の様に、従来のセメント分散剤の問題点は、流動保持性が不足している点、モルタル及びコンクリートの混練時間の短縮がまだ不十分である点、及び硬化遅延性が大きい点にある。従って、本発明の目的は、優れた流動保持性を達成でき、かつ優れたモルタル及びコンクリートの混練性を有し、さらに硬化遅延性の小さいセメント分散剤を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】従来より、オキシアルキレン基を側鎖に有するポリカルボン酸系分散剤の1種である、ポリアルキレングリコールアルケニルエーテル系単量体と不飽和カルボン酸系単量体との共重合体が、減水性能に秀でることは良く知られている。本発明者らは、ポリアルキレングリコールアルケニルエーテル系単量体のアルケニル基の種類及びオキシアルキレン基の鎖長に着目し、鋭意検討した結果、鎖長の長いオキシアルキレン基を有する特定のポリアルキレングリコールアルケニルエーテル系単量体を含む単量体成分を重合して得られる共重合体と、鎖長の短いオキシアルキレン基を有する特定のポリアルキレングリコールアルケニルエーテル系単量体を含む単量体成分を重合して得られる共重合体との2種類の共重合体を必須成分とするセメント分散剤であれば、本発明の諸目的を達成することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、下記(1)～(3)に示す、セメント分散剤である。

(1) 一般式(1)

【0009】

【化5】



【0010】(但し、式中、 Y^1 は炭素数5～8のアルケニル基を表わし、 R^1O は炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加していてもランダム状に付加していても良く、 m はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり1～100の数を表わす。)で表されるアルケニルエーテル系単量体(a)由来の構成単位

(I)と、不飽和カルボン酸系単量体(c)由来の構成単位(III)とを必須の構成単位として含む共重合体(A)、及び、
一般式(2)

【0011】

10

20

30

40

50

【化6】



【0012】(但し、式中、 Y^2 は炭素数5～8のアルケニル基を表わし、 R^2O は炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加していてもランダム状に付加していても良く、 n はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり11～300の数を表わし、 $n-m \geq 10$ である。)で表されるアルケニルエーテル系単量体

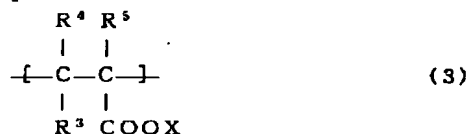
(b)由来の構成単位(II)と不飽和カルボン酸系単量体(c)由来の構成単位(III)とを必須の構成単位として含む共重合体(B)の2種類の共重合体を必須成分とする、セメント分散剤。

(2)不飽和カルボン酸系単量体(c)由来の構成単位(III)が下記一般式(3)で表わされる前記(1)に記載のセメント分散剤。

【0013】一般式(3)

【0014】

【化7】



【0015】(但し、式中 R^3 、 R^4 、 R^5 はそれぞれ独立に水素原子、メチル基又は $(CH_2)_pCOOX$ 基を表わし、 X は水素原子、一価金属原子、二価金属原子、アンモニウム基又は有機アミン基を表わし、 p は0～2の整数を表わし、 $COOX$ 基が2個存在する場合は、無水物を形成していても良い。)

(3)前記一般式(1)における Y^1 及び前記一般式(2)における Y^2 が下記一般式(4)で表わされる前記(1)又は(2)に記載のセメント分散剤。一般式(4)

【0016】

【化8】



【0017】(但し、式中 R^6 、 R^7 、 R^8 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表わし、且つ R^6 、 R^7 と R^8 とは同時にメチル基となることはなく、 R^9 は前記一般式(1)においては $O(R^1O)mH$ との結合点であり、前記一般式(2)においては $O(R^2O)nH$ との結合点であって $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_1-$ 又は $-C(CH_2)_1-$ を表わし、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 中の合計炭素数は3である。)

【0018】

【発明の実施の形態】本発明のセメント分散剤は、共重合体(A)と共重合体(B)とを必須成分とする。共重合体(A)は、前記一般式(1)で示されるアルケニルエーテル系単量体(a)由来の構成単位(I)と不飽和カルボン酸系単量体(c)由来の構成単位(III)とを必須の構成単位として含む共重合体である。共重合体(A)は、後述の単量体(d)に由来する構成単位(IV)を含むものでもよい。

【0019】共重合体(B)は、前記一般式(2)で示されるアルケニルエーテル系単量体(b)由来の構成単位(II)と不飽和カルボン酸系単量体(c)由来の構成単位(III)とを必須の構成単位として含む共重合体である。共重合体(B)は、後述の単量体(d)に由来する構成単位(IV)を含むものでもよい。

【0020】共重合体(A)を構成する各構成単位の比率は、構成単位(I)と構成単位(III)とを必須とするものであれば、特に限定はなく、構成単位(I)/構成単位(III)/構成単位(IV)=1~99/1~99/0~70(重量%)の範囲が適当であるが、構成単位(I)/構成単位(III)/構成単位(IV)=5~99/1~70/0~50(重量%)の範囲が好ましく、構成単位(I)/構成単位(III)/構成単位(IV)=10~98/2~60/0~50(重量%)の範囲がより好ましく、構成単位(I)/構成単位(III)/構成単位(IV)=20~97/3~50/0~40(重量%)の範囲がさらに好ましく、構成単位(I)/構成単位(III)/構成単位(IV)=30~97/3~45/0~35(重量%)の範囲がとりわけ好ましく、構成単位(I)/構成単位(III)/構成単位(IV)=40~96/4~40/0~30(重量%)の範囲が最も好ましい(但し、構成単位

(I)、構成単位(III)及び構成単位(IV)の合計は100重量%である。)。この比率の範囲を外れると目的とする優れた性能のセメント分散剤とならない単量体(b)共重合体(B)を構成する各構成単位の比率は、構成単位(II)と構成単位(III)とを必須とするものであれば、特に限定はなく、構成単位(II)/構成単位(III)/構成単位(IV)=1~99/1~99/0~70(重量%)の範囲が適当であるが、構成単位(II)/構成単位(III)/構成単位(IV)=5~99/1~50/0~50(重量%)の範囲が好ましく、構成単位(II)/構成単位(III)/構成単位(IV)=10~98/2~45/0~45(重量%)の範囲がより好ましく、構成単位(II)/構成単位(III)/構成単位(IV)=20~97/3~40/0~40(重量%)の範囲がさらに好ましく、構成単位(II)/構成単位(III)/構成単位(IV)=30~97/3~35/0~35(重量%)の範囲がとりわけ好ましく、構成単位(II)/構成単位(III)/構成単位(IV)=40~96/4~3

0/0~30(重量%)の範囲が最も好ましい(但し、構成単位(II)、構成単位(III)及び構成単位(IV)の合計は100重量%である。)。この比率の範囲を外れると目的とする優れた性能のセメント分散剤とならない。

【0021】共重合体(A)は、前記一般式(1)で示されるアルケニルエーテル系単量体(a)と不飽和カルボン酸系単量体(c)とを必須成分として含む単量体成分を共重合して製造することができる。この単量体成分は、構成単位(IV)を与える単量体(例えば、後述の単量体(d))をさらに含むものでもよい。

【0022】共重合体(B)は、前記一般式(2)で示されるアルケニルエーテル系単量体(b)と不飽和カルボン酸系単量体(c)とを必須成分として含む単量体成分を共重合して製造することができる。この単量体成分は、構成単位(IV)を与える単量体(例えば、後述の単量体(d))をさらに含むものでもよい。

【0023】本発明で用いられる前記一般式(1)で示されるアルケニルエーテル系単量体(a)及び前記一般式(2)で示されるアルケニルエーテル系単量体(b)において、アルケニル基 Y^1 及び Y^2 としては、炭素数5~8のアルケニル基が適当であるが、炭素数5のアルケニル基が好ましく、前記一般式(4)で表わされる炭素数5のアルケニル基がとりわけ好ましい。アルケニルエーテル系単量体(a)及び(b)の具体例としては、3-メチル-3-ブテン-1-オール、3-メチル-2-ブテン-1-オール、2-メチル-3-ブテン-2-オール、等の炭素数5の不飽和アルコールにアルキレンオキシドを付加した化合物を挙げることができる。

【0024】一般式(1)におけるオキシアルキレン基の平均付加モル数m、及び、一般式(2)におけるオキシアルキレン基の平均付加モル数nの組み合わせとしては、mが1~100の数でnが11~300の数、かつ $n-m \geq 10$ となる組み合わせが適当であるが、nとmとの差が大きい方が分散性能等が向上するため、 $n-m \geq 15$ の範囲が好ましく、 $n-m \geq 20$ の範囲がより好ましく、 $n-m \geq 25$ の範囲がさらに好ましい。尚、n-mの値は、mが大きくなる程、n-mの値を大きくすることが好ましいため、mが15以上の時には $n-m \geq 15$ の範囲であることが好ましく、mが20以上の時には $n-m \geq 20$ の範囲であることが好ましく、mが25以上の時には $n-m \geq 25$ の範囲であることが好ましく、mが30以上の時には $n-m \geq 30$ の範囲であることが好ましい。又、mの値としては、1~100の数が適当であるが、2~100の数が好ましく、2~80の数がより好ましく、5~60の数がさらに好ましく、5~50の数がとりわけ好ましく、5~40の数が最も好ましい。一方、nの値としては、11~300の数が適当であるが、この値が小さくなるに従い親水性が低下して分散性能が低下し、逆にこの値が大きくなるに従い反

応性が低下して収率が低下するため、15～300の数
が好ましく、20～300の数がより好ましく、30～
250の数がさらに好ましく、40～200の数がとり
わけ好ましく、50～200の数が最も好ましい。こ
こにおいて、mとnとの好ましい組み合わせの例とし
ては、mが5～50の数でnが50～200の数の場合
でかつ $n-m \geq 10$ である例を挙げることができる。

【0025】一般式(1)におけるオキシアルキレン基
 R^1O 、及び、一般式(2)におけるオキシアルキレン
基 R^2O の炭素数としては、2～18の範囲内が適当で
あるが、2～8の範囲が好ましく、2～4の範囲がより
好ましい。又、エチレンオキシド、プロピレンオキシ
ド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド等の中から選
ばれる任意の2種類以上のアルキレンオキシド付加物に
ついては、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等の
いずれでも用いることができるが、親水性と疎水性のバ
ランス確保のため、オキシアルキレン基中にオキシエチ
レン基を必須成分として含むことが好ましく、さらに5
0モル%以上はオキシエチレン基であることが好まし
い。

【0026】本発明で用いられる不飽和カルボン酸系単
量体(c)としては、一般式(3)で表わされる構成単
位(III)を与える単量体が好ましく、その具体例と
しては、不飽和モノカルボン酸系単量体として、アクリ
ル酸、メタクリル酸、クロトン酸及びこれらの金属塩、
アンモニウム塩、アミン塩等が挙げられ、不飽和ジカル
ボン酸系単量体として、マレイン酸、イタコン酸、シト
ラコン酸、フマル酸、又はこれらの金属塩、アンモニウ
ム塩、アミン塩等が、さらにこれらの無水物としては、
無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等
が挙げられる。中でも不飽和カルボン酸系単量体(c)
として(メタ)アクリル酸及びこれらの塩、マレイン酸
(塩)、無水マレイン酸からなる群より選ばれる1種以
上の単量体を必須とするのが好ましい。特に硬化遅延性
を小さくするためには、少なくとも共重合体(A)ある
いは共重合体(B)のいずれか一方が、不飽和カルボン
酸系単量体(c)由来の構成単位として(メタ)アクリ
ル酸またはその塩を由来とする構成単位を必須とするの
が好ましく、アクリル酸またはその塩を由来とする構成
単位を必須とするのがより好ましい。さらに、共重合体
(A)及び共重合体(B)のいずれもが、不飽和カルボ
ン酸系単量体(c)由来の構成単位として(メタ)アクリ
ル酸またはその塩を由来とする構成単位を必須とする
のが好ましく、アクリル酸またはその塩を由来とする構
成単位を必須とするのがとりわけ好ましい。尚、これら
単量体(c)は、2種類以上併用しても良い。

【0027】単量体(d)は、単量体(a)、単量体
(b)及び単量体(c)と共重合可能な単量体である。
このような単量体(d)の例としては、マレイン酸、無
水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸な

どの不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数1～30のアル
コールとのハーフエステル、ジエステル類；前記不飽
和ジカルボン酸類と炭素原子数1～30のアミンとのハ
ーフアミド、ジアミド類；前記アルコールやアミンに炭
素原子数2～18のアルキレンオキシドを1～500モ
ル付加させたアルキル(ポリ)アルキレングリコールと
前記不飽和ジカルボン酸類とのハーフエステル、ジエ
ステル類；前記不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数2～1
8のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モ
ル数2～500のポリアルキレングリコールとのハーフエ
ステル、ジエステル類；メチル(メタ)アクリレート、
エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリ
レート、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルクロ
トネート、エチルクロトネート、プロピルクロトネー
ト、等の不飽和モノカルボン酸類と炭素原子数1～30
のアルコールとのエステル類；炭素数1～30のアルコ
ールに炭素数2～18のアルキレンオキシドを1～50
0モル付加させたアルコキシ(ポリ)アルキレングリコ
ールと(メタ)アクリル酸等の不飽和モノカルボン酸類
とのエステル類；(ポリ)エチレングリコールモノメタ
クリレート、(ポリ)プロピレングリコールモノメタク
リレート、(ポリ)ブチレングリコールモノメタクリレ
ート等の、(メタ)アクリル酸等の不飽和モノカルボン
酸類への炭素原子数2～18のアルキレンオキシドの1
～500モル付加物類；マレアミド酸と炭素原子数2～
18のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モ
ル数2～500のポリアルキレングリコールとのハーフ
アミド類；トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレ
ート、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレ
ート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレ
ート、(ポリ)エチレングリコール(ポリ)プロピレング
リコールジ(メタ)アクリレート等の(ポリ)アルキレ
ングリコールジ(メタ)アクリレート類；ヘキサンジオ
ールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン
トリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ
(メタ)アクリレート等の二官能(メタ)アクリレート
類；トリエチレングリコールジマレート、ポリエチレ
ングリコールジマレート等の(ポリ)アルキレングリコ
ールジマレート類；ビニルスルホネート、(メタ)アリ
ルスルホネート、2-(メタ)アクリロキシエチルスルホ
ネート、3-(メタ)アクリロキシプロピルスルホネ
ート、3-(メタ)アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピ
ルスルホネート、3-(メタ)アクリロキシ-2-ヒド
ロキシプロピルスルホフェニルエーテル、3-(メタ)
アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシスルホベ
ンゾエート、4-(メタ)アクリロキシブチルスルホネ
ート、(メタ)アクリルアミドメチルスルホン酸、(メ
タ)アクリルアミドエチルスルホン酸、2-メチルプロ
パンスルホン酸(メタ)アクリルアミド、スチレンスル
ホン酸等の不飽和スルホン酸類、並びにそれらの一価金

属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩；メチル（メタ）アクリルアミドのように不飽和モノカルボン酸類と炭素原子数1〜30のアミンとのアミド類；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メチルスチレン等のビニル芳香族類；1, 4-ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、1, 5-ペンタンジオールモノ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールモノ（メタ）アクリレート等のアルカンジオールモノ（メタ）アクリレート類；ブタジエン、イソプレン、2-メチルー1, 3-ブタジエン、2-クロルー1, 3-ブタジエン等のジエン類；（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアルキルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド等の不飽和アミド類；（メタ）アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル等の不飽和シアニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の不飽和エステル類；（メタ）アクリル酸アミノエチル、（メタ）アクリル酸メチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノプロピル、（メタ）アクリル酸ジブチルアミノエチル、ビニルピリジン等の不飽和アミン類；ジビニルベンゼン等のジビニル芳香族類；トリアリルシアヌレート等のシアヌレート類；（メタ）アリルアルコール、グリシジル（メタ）アリルエーテル等のアリル類；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート等の不飽和アミノ化合物類；メトキシポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、等のビニルエーテル或いはアリルエーテル類；ポリジメチルシロキサンプロピルアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサンアミノプロピレンアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサナービス（プロピルアミノマレインアミド酸）、ポリジメチルシロキサナービス（ジプロピレンアミノマレインアミド酸）、ポリジメチルシロキサナー（1-プロピルー3-アクリレート）、ポリジメチルシロキサナー（1-プロピルー3-メタクリレート）、ポリジメチルシロキサナービス（1-プロピルー3-アクリレート）、ポリジメチルシロキサナービス（1-プロピルー3-メタクリレート）等のシロキサン誘導体；等を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

【0028】本発明の共重合体（A）及び共重合体

（B）を得るには、重合開始剤を用いて前記単量体成分を共重合させれば良い。共重合は、溶液重合や塊状重合などの公知の方法で行なうことができる。溶液重合は回分式でも連続式でも行なうことができ、その際に使用される溶媒としては、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキ

サン等の芳香族或いは脂肪族炭化水素；酢酸エチル等のエステル化合物；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル化合物等が挙げられるが、原料単量体及び得られる共重合体の溶解性から、水及び炭素数1〜4の低級アルコールよりなる群から選ばれた少なくとも1種を用いることが好ましく、その中でも水を溶媒に用いるのが、脱溶剤工程を省略できる点でさらに好ましい。

【0029】水溶液重合を行なう場合は、ラジカル重合開始剤として、水溶性の重合開始剤、たとえば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；過酸化水素；2, 2'-アゾビス-2-メチルプロピオンアミジン塩酸塩等のアゾアミジン化合物、2, 2'-アゾビス-2-（2-イミダゾリン-2-イル）プロパン塩酸塩等の環状アゾアミジン化合物、2-カルバモイルアゾイソブチロニトリル等のアゾニトリル化合物等の水溶性アゾ系開始剤等が使用され、この際、亜硫酸水素ナトリウム等のアルカリ金属亜硫酸塩、メタ二亜硫酸塩、次亜リン酸ナトリウム、モール塩等のFe（II）塩、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム二水和物、ヒドロキシルアミン塩酸塩、チオ尿素、L-アスコルビン酸（塩）、エリソルビン酸（塩）等の促進剤を併用することもできる。中でも、過酸化水素とL-アスコルビン酸（塩）等の促進剤との組み合わせが好ましい。

【0030】又、低級アルコール、芳香族或いは脂肪族炭化水素、エステル化合物、或いはケトン化合物を溶媒とする溶液重合には、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ナトリウムパーオキシド等のパーオキシド；t-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、等がラジカル重合開始剤として用いられる。この際アミン化合物等の促進剤を併用することもできる。さらに、水-低級アルコール混合溶媒を用いる場合には、上記の種々のラジカル重合開始剤或いはラジカル重合開始剤と促進剤の組み合わせの中から適宜選択して用いることができる。

【0031】塊状重合は、ラジカル重合開始剤としてベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ナトリウムパーオキシド等のパーオキシド；t-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等を用い、50〜200℃の温度範囲内で行われる。

【0032】又、共重合体（A）及び共重合体（B）の分子量調整のため、連鎖移動剤を用いることができる。連鎖移動剤としては、メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、チオグリコール酸オクチル、3-メルカプトプロピオン酸

オクチル、2-メルカプトエタンスルホン酸等のチオール系連鎖移動剤を用いることができ、2種類以上の連鎖移動剤の併用も可能である。さらに、共重合体(A)及び共重合体(B)の分子量調整のためには、単量体

(d)として連鎖移動性の高い単量体を用いることも有効である。

【0033】このようにして得られた共重合体(A)及び共重合体(B)は、そのままでもセメント分散剤の主成分として用いられるが、必要に応じて、さらにアルカリ性物質で中和して用いても良い。このようなアルカリ性物質としては、一価金属及び二価金属の水酸化物及び炭酸塩等の無機塩；アンモニア；有機アミン等が好ましいものとして挙げられる。

【0034】本発明の共重合体(A)の重合の際に用いる各単量体の比率は、単量体(a)と単量体(c)とを必須とするものであれば、特に限定はなく、単量体

(a)/単量体(c)/単量体(d)=1~99/1~99/0~70(重量%)の範囲が適当であるが、単量体(a)/単量体(c)/単量体(d)=5~99/1~70/0~50(重量%)の範囲が好ましく、単量体

(a)/単量体(c)/単量体(d)=10~98/2~60/0~50(重量%)の範囲がより好ましく、単量体(a)/単量体(c)/単量体(d)=20~97/3~50/0~40(重量%)の範囲がさらに好ましく、単量体(a)/単量体(c)/単量体(d)=30~97/3~45/0~35(重量%)の範囲がとりわけ好ましく、単量体(a)/単量体(c)/単量体

(d)=40~96/4~40/0~30(重量%)の範囲が最も好ましい(但し、単量体(a)、単量体(c)及び単量体(d)の合計は100重量%である。)

本発明の共重合体(B)の重合の際に用いる各単量体の比率は、単量体(b)と単量体(c)とを必須とするものであれば、特に限定はなく、単量体(b)/単量体(c)/単量体(d)=1~99/1~99/0~70(重量%)の範囲が適当であるが、単量体(b)/単量体(c)/単量体(d)=5~99/1~50/0~50(重量%)の範囲が好ましく、単量体(b)/単量体(c)/単量体(d)=10~98/2~45/0~45(重量%)の範囲がより好ましく、単量体

(b)/単量体(c)/単量体(d)=20~97/3~40/0~40(重量%)の範囲がさらに好ましく、単量体(b)/単量体(c)/単量体(d)=30~97/3~35/0~35(重量%)の範囲がとりわけ好ましく、単量体(b)/単量体(c)/単量体(d)=40~96/4~30/0~30(重量%)の範囲が最も好ましい(但し、単量体(b)、単量体(c)及び単量体(d)の合計は100重量%である。)

【0035】又、共重合体(A)及び共重合体(B)の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下「GPC」と呼ぶ)によるポリエチレン

リコール換算で10,000~500,000の範囲が適当であるが、10,000~300,000の範囲が好ましく、10,000~100,000の範囲がより好ましく、10,000~80,000の範囲がさらに好ましい。これらの重量比率と重量平均分子量の範囲を選ぶことで、より高い分散性能を発揮するセメント分散剤が得られる。

【0036】本発明のセメント分散剤中の、共重合体(A)と共重合体(B)との重量比は1:99~99:1が適当であるが、3:97~97:3が好ましく、5:95~95:5がより好ましく、10:90~90:10がさらに好ましく、20:80~80:20がとりわけ好ましい。

【0037】本発明のセメント分散剤は、各種水硬性材料、即ち、セメント及び石膏等のセメント以外の水硬性材料に分散剤として用いることができる。そして、水硬性材料と水と本発明のセメント分散剤とを含有し、さらに必要に応じて細骨材(砂等)や粗骨材(碎石等)を含む水硬性組成物の具体例としては、セメントペースト、モルタル、コンクリート、プラスター等が挙げられる。

上記の水硬性組成物の中では、水硬性材料としてセメントを使用するセメント組成物が最も一般的であるが、使用するセメントには特に限定はない。たとえば、ポルトランドセメント(普通、早強、超早強、中庸熟、耐硫酸塩及びそれぞれの低アルカリ形)、各種混合セメント

(高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメント)、白色ポルトランドセメント、アルミナセメント、超速硬セメント(1クリンカー速硬性セメント、2クリンカー速硬性セメント、リン酸マグネシウムセメント)、グラウト用セメント、油井セメント、低発熱セメント(低発熱型高炉セメント、フライアッシュ混合低発熱型高炉セメント、ビーライト高含有セメント)、超高強度セメント、セメント系固化材、エコセメント(都市ごみ焼却灰、下水汚泥焼却灰の一種以上を原料として製造されたセメント)等が挙げられ、さらに、高炉スラグ、フライアッシュ、シンダーアッシュ、クリンカーアッシュ、ハスクアッシュ、シリカヒューム、シリカ粉末、石灰石粉末等の微粉体や石膏を添加しても良い。

又、骨材として、砂利、碎石、水砕スラグ、再生骨材等以外に、珪石質、粘土質、ジルコン質、ハイアルミナ質、炭化珪素質、黒鉛質、クロム質、クロマグ質、マグネシア質等の耐火骨材が使用可能である。

【0038】本発明のセメント分散剤を含むセメント組成物において、その1m³あたりの単位水量、セメント使用量及び水/セメント比にはとりたてて制限はなく、単位水量100~185kg/m³、使用セメント量250~800kg/m³、水/セメント比=10~70重量%、好ましくは単位水量120~175kg/m³、使用セメント量270~800kg/m³、水/セメント比=20~65%が推奨され、貧配合~富配合ま

で幅広く使用可能であり、単位セメント量の多い高強度コンクリート、単位セメント量が 300 kg/m^3 以下の貧配合コンクリートのいずれにも有効である。

【0039】本発明のセメント分散剤を含むセメント組成物において、本発明のセメント分散剤の配合割合については、特に限定はないが、水硬セメントを用いるモルタルやコンクリート等に使用する場合には、セメント重量の 0.01~2.0%、好ましくは 0.02~1.0%、より好ましくは 0.05~0.5% となる比率の量を添加すれば良い。この添加により、単位水量の低減、強度の増大、耐久性の向上等の各種の好ましい諸効果がもたらされる。上記配合割合が 0.01% 未満では性能的に不十分であり、逆に 2.0% を超える多量を使用しても、その効果は実質上頭打ちとなり経済性の面からも不利となる。又、本発明のセメント分散剤は、コンクリート 2 次製品用のコンクリート、遠心成形用コンクリート、振動締め固め用コンクリート、蒸気養生コンクリート、吹付けコンクリート等に有効であり、さらに、高流動コンクリート、自己充填性コンクリート、セルフベリング材等の高い流動性を要求されるモルタルやコンクリートにも有効である。

【0040】本発明のセメント分散剤は、水溶液の形態でそのままセメント分散剤の主成分として使用することができるが、カルシウム、マグネシウム等の二価金属の水酸化物で中和して多価金属塩とした後に乾燥させたり、シリカ系微粉末等の無機粉体に担持して乾燥させたりすることにより粉体化して使用しても良い。さらに、公知のセメント分散剤と組み合わせて使用しても良い。併用可能な公知のセメント分散剤としては、特に限定はなく、分子中にスルホン酸基を有する各種スルホン酸系分散剤や、分子中にポリオキシアルキレン鎖とカルボキシル基とを有する各種ポリカルボン酸系分散剤が挙げられる。スルホン酸系分散剤としては、例えば、リグニンスルホン酸塩；ポリオール誘導体；ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物；メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物；ポリスチレンスルホン酸塩；アミノアリールスルホン酸-フェノール-ホルムアルデヒド縮合物等のアミノスルホン酸系（特開平 1-113419 号公報参照）等が挙げられる。又、ポリカルボン酸系分散剤としては、例えば、(a) 成分としてポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系化合物と（メタ）アクリル酸系化合物との共重合体及び／又はその塩、(b) 成分としてポリアルキレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル系化合物と無水マレイン酸との共重合体及び／又はその加水分解物及び／又はその塩、(c) 成分としてポリアルキレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル系化合物とポリアルキレングリコール系化合物のマレイン酸エステルとの共重合体及び／又はその塩からなるセメント用分散剤（特開平 7-267705 号公報参照）；A 成分として（メタ）アクリル酸

のポリアルキレングリコールエステルと（メタ）アクリル酸（塩）との共重合体、B 成分として特定のポリエチレングリコールポリプロピレングリコール系化合物、C 成分として特定の界面活性剤からなるコンクリート混和剤（特許公報第 2508113 号参照）；（メタ）アクリル酸のポリエチレン（プロピレン）グリコールエステルあるいはポリエチレン（プロピレン）グリコールモノ（メタ）アリルエーテル、（メタ）アリルスルホン酸（塩）、（メタ）アクリル酸（塩）からなる共重合体（特開昭 62-216950 号公報参照）；（メタ）アクリル酸のポリエチレン（プロピレン）グリコールエステル、（メタ）アリルスルホン酸（塩）、（メタ）アクリル酸（塩）からなる共重合体（特開平 1-226757 号公報参照）；（メタ）アクリル酸のポリエチレン（プロピレン）グリコールエステル、（メタ）アリルスルホン酸（塩）あるいは p-（メタ）アリルオキシベンゼンスルホン酸（塩）、（メタ）アクリル酸（塩）からなる共重合体（特公平 5-36377 号公報参照）；ポリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテルとマレイン酸（塩）との共重合体（特開平 4-149056 号公報参照）；（メタ）アクリル酸のポリエチレングリコールエステル、（メタ）アリルスルホン酸（塩）、（メタ）アクリル酸（塩）、アルカンジオールモノ（メタ）アクリレート、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート、分子中にアミド基を有する α 、 β -不飽和単量体からなる共重合体（特開平 5-170501 号公報参照）；ポリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸（塩）、（メタ）アリルスルホン酸（塩）あるいは p-（メタ）アリルオキシベンゼンスルホン酸（塩）からなる共重合体（特開平 6-191918 号公報参照）；アルコキシポリアルキレングリコールモノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体あるいはその加水分解物又はその塩（特開平 5-43288 号公報参照）；ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、マレイン酸及びこれらの単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体あるいはその塩又はそのエステル（特公昭 58-38380 号公報参照）；ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系単量体、（メタ）アクリル酸系単量体及びこれらの単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体（特公昭 59-183338 号公報参照）；スルホン酸基を有する（メタ）アクリル酸エステル及び必要に応じてこれと共重合可能な単量体からなる共重合体あるいはその塩（特開昭 62-119147 号公報参照）；アルコキシポリアルキレングリコールモノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体と末端にアルケニル基を有するポリオキシアルキレン誘導体とのエステル化反応物（特開平 6-271347 号公報参照）；アルコキシポリアルキレングリコ

ールモノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体と末端に水酸基を有するポリオキシアルキレン誘導体とのエステル化反応物（特開平6-298555号公報参照）；ポリアルキレングリコールモノエステル系単量体と、（メタ）アクリル酸系単量体、不飽和ジカルボン酸系単量体及び（メタ）アリルスルホン酸系単量体の中から選ばれる1種以上の単量体との共重合体（特開平7-223852号公報参照）；等が挙げられる。尚、上記公知のセメント分散剤は、複数の併用も可能である。

【0041】尚、上記公知のセメント分散剤を併用する場合、本発明のセメント分散剤と公知のセメント分散剤との配合重量比は、使用する公知のセメント分散剤の種類、配合及び試験条件等の違いにより一義的には決められないが、好ましくは5：95～95：5、より好ましくは10：90～90：10の範囲内である。

【0042】さらに、本発明のセメント分散剤は、以下の（1）～（20）に例示するような他の公知のセメント添加剤（材）と組み合わせて使用することができる。

（1）水溶性高分子物質：ポリアクリル酸（ナトリウム）、ポリメタクリル酸（ナトリウム）、ポリマレイン酸（ナトリウム）、アクリル酸・マレイン酸共重合物のナトリウム塩等の不飽和カルボン酸重合体；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリオキシエチレンあるいはポリオキシプロピレンのポリマー又はそれらのコポリマー；メチルセルローズ、エチルセルローズ、ヒドロキシメチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ、カルボキシメチルセルローズ、カルボキシエチルセルローズ、ヒドロキシプロピルセルローズ等の非イオン性セルローズエーテル類；メチルセルローズ、エチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ、ヒドロキシプロピルセルローズ等の多糖類のアルキル化もしくはヒドロキシアルキル化誘導体の一部又は全部の水酸基の水素原子が、炭素数8～40の炭化水素鎖を部分構造として有する疎水性置換基と、スルホン酸基又はそれらの塩を部分構造として含有するイオン性親水性置換基で置換されてなる多糖誘導体；酵母グルカンやキサンタンガム、 β -1,3グルカン類（直鎖状、分岐鎖状の何れでも良く、一例を挙げれば、カードラン、パラミロン、バキマン、スクレログルカン、ラミナラン等）等の微生物醗酵によって製造される多糖類；ポリアクリルアミド；ポリビニルアルコール；デンプン；デンプンリン酸エステル；アルギン酸ナトリウム；ゼラチン；分子内にアミノ基を有するアクリル酸のコポリマー及びその四級化合物等。

（2）高分子エマルジョン：（メタ）アクリル酸アルキル等の各種ビニル単量体の共重合物等。

（3）遅延剤：グルコン酸、グルコヘプトン酸、アラボン酸、リンゴ酸又はクエン酸、及び、これらの、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アンモニウム、トリエタノールアミン等の無機塩又は有機塩等の

オキシカルボン酸；グルコース、フラクトース、ガラクトース、サッカロース、キシロース、アビトース、リボース、異性化糖などの単糖類や、二糖、三糖等のオリゴ糖、又はデキストリン等のオリゴ糖、又はデキストラン等の多糖類、これらを含む糖蜜類等の糖類；ソルビトール等の糖アルコール；珪弗化マグネシウム；リン酸並びにその塩又はホウ酸エステル類；アミノカルボン酸とその塩；アルカリ可溶タンパク質；フミン酸；タンニン酸；フェノール；グリセリン等の多価アルコール；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、1-ヒドロキシエチレンジ-1,1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）及びこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等のホスホン酸及びその誘導体等。

（4）早強剤・促進剤：塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム等の可溶性カルシウム塩；塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物；硫酸塩；水酸化カリウム；水酸化ナトリウム；炭酸塩；チオ硫酸塩；ギ酸及びギ酸カルシウム等のギ酸塩；アルカノールアミン；アルミナセメント；カルシウムアルミネートシリケート等。

（5）鉱油系消泡剤：燈油、流動パラフィン等。

（6）油脂系消泡剤：動植物油、ごま油、ひまし油、これらのアルキレンオキシド付加物等。

（7）脂肪酸系消泡剤：オレイン酸、ステアリン酸、これらのアルキレンオキシド付加物等。

（8）脂肪酸エステル系消泡剤：グリセリンモノリシノレート、アルケニルコハク酸誘導体、ソルビトールモノラウレート、ソルビトールトリオレエート、天然ワックス等。

（9）オキシアルキレン系消泡剤：（ポリ）オキシエチレン（ポリ）オキシプロピレン付加物等のポリオキシアルキレン類；ジエチレングリコールヘプチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシプロピレンブチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン2-エチルヘキシルエーテル、炭素原子数12～14の高級アルコールへのオキシエチレンオキシプロピレン付加物等の（ポリ）オキシアルキルエーテル類；ポリオキシプロピレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等の（ポリ）オキシアルキレン（アルキル）アリールエーテル類；2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール、2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオール、3-メチル-1-ブチン-3-オール等のアセチレンアルコールにアルキレンオキシドを付加重合させたアセチレンエーテル類；ジエチレングリコールオレイン酸エステル、ジエチレングリコールラウリン酸エステル、エチレングリコールジステアリン酸エステル等の（ポリ）オキシアルキレン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステル、ポリオキシ

エチレンソルビタントリオレイン酸エステル等の(ポリ)オキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル類; ポリオキシプロピレンメチルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンドデシルフェノールエーテル硫酸ナトリウム等の(ポリ)オキシアルキレンアルキル(アリール)エーテル硫酸エステル塩類; (ポリ)オキシエチレンステアリルリン酸エステル等の(ポリ)オキシアルキレンアルキルリン酸エステル類; ポリオキシエチレンラウリルアミン等の(ポリ)オキシアルキレンアルキルアミン類; ポリオキシアルキレンアミド等。

(10) アルコール系消泡剤: オクチルアルコール、ヘキサデシルアルコール、アセチレンアルコール、グリコール類等。

(11) アミド系消泡剤: アクリレートポリアミン等。

(12) リン酸エステル系消泡剤: リン酸トリブチル、ナトリウムオクチルホスフェート等。

(13) 金属石鹸系消泡剤: アルミニウムステアレート、カルシウムオレエート等。

(14) シリコン系消泡剤: ジメチルシリコン油、シリコンペースト、シリコンエマルジョン、有機変性ポリシロキサン(ジメチルポリシロキサン等のポリオルガノシロキサン)、フルオロシリコン油等。

(15) AE剤: 樹脂石鹸、飽和あるいは不飽和脂肪酸、ヒドロキシステアリン酸ナトリウム、ラウリルサルフェート、ABS(アルキルベンゼンスルホン酸)、LAS(直鎖アルキルベンゼンスルホン酸)、アルカンスルホネート、ポリオキシエチレンアルキル(フェニル)エーテル、ポリオキシエチレンアルキル(フェニル)エーテル硫酸エステル又はその塩、ポリオキシエチレンアルキル(フェニル)エーテルリン酸エステル又はその塩、蛋白質材料、アルケニルスルホコハク酸、 α -オレフィンスルホネート等。

(16) その他界面活性剤: オクタデシルアルコールやステアリルアルコール等の分子内に6~30個の炭素原子を有する脂肪族1価アルコール、アビエチルアルコール等の分子内に6~30個の炭素原子を有する脂環式1価アルコール、ドデシルメルカプタン等の分子内に6~30個の炭素原子を有する1価メルカプタン、ノニルフェノール等の分子内に6~30個の炭素原子を有するアルキルフェノール、ドデシルアミン等の分子内に6~30個の炭素原子を有するアミン、ラウリン酸やステアリン酸等の分子内に6~30個の炭素原子を有するカルボン酸に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを10モル以上付加させたポリアルキレンオキシド誘導体類; アルキル基又はアルコキシ基を置換基として有しても良い、スルホン基を有する2個のフェニル基がエーテル結合した、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩類; 各種アニオン性界面活性剤; アルキルアミンアセテート、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等の各種カチオン性界面活性剤; 各種ノ

ニオン性界面活性剤; 各種両性界面活性剤等。

(17) 防水剤: 脂肪酸(塩)、脂肪酸エステル、油脂、シリコン、パラフィン、アスファルト、ワックス等。

(18) 防錆剤: 亜硝酸塩、リン酸塩、酸化亜鉛等。

(19) ひび割れ低減剤: ポリオキシアルキルエーテル等。

(20) 膨張材; エトリンサイト系、石炭系等。

【0043】その他の公知のセメント添加剤(材)としては、たとえば、セメント湿潤剤、増粘剤、分離低減剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、セルフベリング剤、防錆剤、着色剤、防カビ剤等を挙げることができる。尚、上記公知のセメント添加剤(材)は、複数の併用も可能である。

【0044】特に好適な実施形態としては、次の1)~7)が挙げられる。

【0045】1) ☐ 本発明のセメント分散剤、☐ オキシアルキレン系消泡剤の2成分を必須とする組み合わせ。尚、☐ のオキシアルキレン系消泡剤の配合重量比としては、☐ のセメント分散剤に対して0.01~10重量%の範囲が好ましい。

【0046】2) ☐ 本発明のセメント分散剤、☐ 炭素数2~18のアルキレンオキシドを平均付加モル数で2~300付加したポリオキシアルキレン鎖を有するポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体と、(メタ)アクリル酸系単量体及びこれらの単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体(特公昭59-18338号公報、特開平7-223852号公報、特開平9-241056号公報等参照)、☐ オキシアルキレン系消泡剤の3成分を必須とする組み合わせ。尚、☐ のセメント分散剤と☐ の共重合体との配合重量比としては、5:95~95:5の範囲が好ましく、10:90~90:10の範囲がより好ましい。尚、☐ のオキシアルキレン系消泡剤の配合重量比としては、☐ のセメント分散剤と☐ の共重合体との合計量に対して0.01~10重量%の範囲が好ましい。

【0047】3) ☐ 本発明のセメント分散剤、☐ 分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤の2成分を必須とする組み合わせ。尚、スルホン酸系分散剤としては、リグニンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリスチレンスルホン酸塩、アミノアリールスルホン酸-フェノール-ホルムアルデヒド縮合物等のアミノスルホン酸系の分散剤等が使用可能である。尚、☐ のセメント分散剤と☐ のスルホン酸系分散剤との配合重量比としては、5:95~95:5の範囲が好ましく、10:90~90:10の範囲がより好ましい。

【0048】4) ☐ 本発明のセメント分散剤、☐ リグニンスルホン酸塩の2成分を必須とする組み合わせ。尚、☐ のセメント分散剤と☐ のリグニンスルホン酸塩との配

合重量比としては、5 : 95 ~ 95 : 5 の範囲が好ましく、10 : 90 ~ 90 : 10 の範囲がより好ましい。

【0049】5) □本発明のセメント分散剤、□材料分離低減剤の2成分を必須とする組み合わせ。尚、材料分離低減剤としては、非イオン性セルローズエーテル類等の各種増粘剤、部分構造として炭素数4~30の炭化水素鎖からなる疎水性置換基と炭素数2~18のアルキレンオキシドを平均付加モル数で2~300付加したポリオキシアルキレン鎖とを有する化合物等が使用可能である。尚、□のセメント分散剤と□の材料分離低減剤との配合重量比としては、10 : 90 ~ 99.99 : 0.01 の範囲が好ましく、50 : 50 ~ 99.9 : 0.1 の範囲がより好ましい。この組み合わせからなるセメント組成物は、高流動コンクリート、自己充填性コンクリート、セルフレベリング材として好適である。

【0050】6) □本発明のセメント分散剤、□遅延剤の2成分を必須とする組み合わせ。尚、遅延剤としては、グルコン酸(塩)、クエン酸(塩)等のオキシカルボン酸類、グルコース等の糖類、ソルビトール等の糖アルコール類、アミノトリ(メチレンホスホン酸)等のホスホン酸類等が使用可能である。尚、□のセメント分散剤と□の遅延剤との配合重量比としては、50 : 50 ~ 99.9 : 0.1 の範囲が好ましく、70 : 30 ~ 99 : 1 の範囲がより好ましい。

【0051】7) □本発明のセメント分散剤、□促進剤の2成分を必須とする組み合わせ。尚、促進剤としては、塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム等の可溶性カルシウム塩類、塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物類、チオ硫酸塩、ギ酸及びギ酸カルシウム等のギ酸塩類等が使用可能である。尚、□のセメント分散剤と□の促進剤との配合重量比としては、10 : 90 ~ 99.9 : 0.1 の範囲が好ましく、20 : 80 ~ 99 : 1 の範囲がより好ましい。

【0052】

【実施例】以下に実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれだけに限定されるものではない。尚、例中、特にことわりのない限り、%は重量%を、又、部は重量部を表すものとする。

【0053】<重量平均分子量測定条件>

機種 : Waters LCM1

検出器 : Waters 410

溶離液 : 種類 アセトニトリル/水 = 40/60 Vol%
pH 6.0

流量 0.6 ml/min

カラム : 種類 東ソー(株)製

TSK-GEL G4000SWXL+G3000SWXL+G2000SWXL+GUARD COLUMN

各 7.8 × 300 mm, 6.0 × 40 mm

検量線 : ポリエチレングリコール基準

製造例 1

共重合体(1)の製造

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器にイオン交換水78部と3-メチルー3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドを25モル付加した不飽和アルコール137部とを仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で65℃まで加熱した後、過酸化水素30%水溶液0.6部を添加した。次に、アクリル酸13部とイオン交換水19部との混合物、及び3-メルカプトプロピオン酸0.6部とイオン交換水9.8部との混合物をそれぞれ反応容器内に1時間かけて滴下し、それと同時に、L-アスコルビン酸0.3部とイオン交換水8.4部との混合物を反応容器内に1.5時間かけて滴下した。その後1時間引き続いて65℃に温度を維持して重合反応を完結させ、50℃以下に降温後、水酸化ナトリウム水溶液で中和し、重量平均分子量20,800の重合体水溶液からなる共重合体(1)を得た。

【0054】製造例2

共重合体(2)の製造 温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器にイオン交換水74部と3-メチルー3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドを50モル付加した不飽和アルコール131部とを仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で65℃まで加熱した後、過酸化水素30%水溶液0.7部を添加した。次に、アクリル酸19部とイオン交換水13部との混合物、及び3-メルカプトプロピオン酸1.0部とイオン交換水33.2部との混合物をそれぞれ反応容器内に1時間かけて滴下し、それと同時に、L-アスコルビン酸0.3部とイオン交換水13.3部との混合物を反応容器内に1.5時間かけて滴下した。その後1時間引き続いて65℃に温度を維持して重合反応を完結させ、50℃以下に降温後、水酸化ナトリウム水溶液で中和し、重量平均分子量20,000の重合体水溶液からなる共重合体(2)を得た。

【0055】製造例3

共重合体(3)の製造

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器にイオン交換水77部、3-メチルー3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドを25モル付加した不飽和アルコール128部、及びマレイン酸22部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で65℃まで加熱した後、過酸化水素30%水溶液1.3部を添加した。次に、L-アスコルビン酸0.5部とイオン交換水19.5部との混合物を反応容器内に1時間かけて滴下した。その後1時間引き続いて65℃に温度を維持して重合反応を完結させ、50℃以下に降温後、水酸化ナトリウム水溶液で中和し、重量平均分子量29,100の重合体水溶液からなる共重合体(3)を得た。

【0056】モルタル試験

以上の共重合体を組み合わせて、本発明のセメント分散剤又は比較となるセメント分散剤をそれぞれ添加したモルタルを調整し、モルタル試験を行った。

【0057】モルタル試験の配合は、太平洋セメント製普通ポルトランドセメント800g、豊浦標準砂400g、本発明のあるいは比較セメント分散剤を含むイオン交換水200gであり、いずれも25℃に調温した材料を用いて25℃雰囲気下で行った。各セメント分散剤の添加量（セメントに対する固形分の重量%）は表1に示す。

(1) モルタルフロー値の経時変化の測定

モルタルはホバート型モルタルミキサー（型番N-50、ホバート社製）でセメントと砂のみを30秒間低速で空練りした後、上記イオン交換水を添加して5分間中

表1

区分	重合体番号	添加量 (%)	フロー値 (mm)				均一時間 (秒)	凝結時間 (時間)
			直後	30分後	60分後	90分後		
実施例1	共重合体(1)	0.14	178	157	148	138	40	10.6
	共重合体(2)	0.14						
実施例2	共重合体(2)	0.14	165	161	149	132	50	11.5
	共重合体(3)	0.14						
比較例1	共重合体(1)	0.45	170	153	148	148	130	12.7
比較例2	共重合体(2)	0.23	170	140	122	100	30	10.2
比較例3	共重合体(3)	0.45	151	154	142	140	140	13.9

【0059】表1から、比較となる分散剤を添加したモルタルは、モルタルフロー値の経時変化が大きく経時による流動性の低下が著しい（比較例2）か、大量に添加してもモルタル均一時間が長く混練性が悪い上に凝結時間が長く硬化遅延性が大きい（比較例1、3）かのいずれかであるのに対し、本発明のセメント分散剤を添加したモルタルは、90分後でもフロー値の低下が顕著に抑えられていて優れた流動保持性を示し、かつ優れたモルタルの混練性を有し、さらに硬化遅延性の小さいことが

速で混練することにより調製した。尚、モルタル均一時間は目視でモルタルが均一状態になった時間をモルタル均一時間とした。得られたモルタルを水平なテーブルに置かれた内径と高さが共に55mmの中空円筒に摺り切りまで充填し、混練開始7分後に、この円筒を静かに垂直に持ち上げた後にテーブルに広がったモルタルの長径と短径を測定し、その平均値をモルタルフロー値とした。以後、モルタルの全量を密閉容器内で所定時間静置後、上と同様の操作を繰り返し、モルタルフロー値の経時変化を測定した。結果を表1に示す。

(2) 凝結試験

(1)の方法で調製したモルタルを用い、JIS-R5201に準拠して行った。結果を表1に示す。

【0058】

【表1】

わかる。

【0060】

【発明の効果】本発明のセメント分散剤は、特に高減水率領域においても優れた分散性能と優れたモルタル及びコンクリートの混練性を有し、さらに硬化遅延性が小さいことから、本発明のセメント分散剤を配合したセメント組成物は、優れた流動性及び短い硬化時間を有し、コンクリート製品の生産性の向上や工期の短縮が可能となる。

フロントページの続き

(72)発明者 枚田 健

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内